Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung von m-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie auf cyansaures und Rhodankalium.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Mittwoch, den 4. März 1903, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Gustav Halfpaap,
Apotheker aus Breslau.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Hermann von Huber,**
Herr cand. phil. **Martin Hoffmann.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1903.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902 und im Wintersemester 1902/03 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Ich gestatte mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. A. Ladenburg,

sowie Herrn

Prof. Dr. Scholtz

und Herrn

Privatdozent Dr. Herz

für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und die freundliche Unterstützung bei Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit spielen die Halogensubstitutionsprodukte sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Kohlenwasserstoffe eine hervorragende Rolle bei der Synthese organischer Verbindungen, und ihre Anwendbarkeit bei der Darstellung fast aller Körperklassen der organischen Chemie ist ganz allgemein. Wenn auch die Praxis in dieser Beziehung der Theorie nicht immer folgt, da sie hauptsächlich auf gute Ausbeute bedacht ist, so ist es doch tatsächlich möglich, den weitaus grössten Teil aller organischen Verbindungen aus den Kohlenwasserstoffen vermittelst ihrer Halogensubstitutionsprodukte aufzubauen. Ein Bild von ihrer ausserordentlichen Bedeutung giebt folgende Uebersicht über ihre Anwendung bei der Synthese der verschiedensten organischen Verbindungen.

Zunächst lassen sich die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} aus ihren Halogenverbindungen regenerieren, indem man nascenten Wasserstoff oder rauchende Jodwasserstoffsäure auf sie einwirken lässt:

$$C_2H_5J + H_2 = C_2H_6 + HJ$$
$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

Dann kann man Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt aus ihnen gewinnen, indem man sie nach der bekannten Wurtz'schen Synthese in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt oder nach Frankland[1]) mit Zink in geschlossenen Röhren erhitzt:

[1]) A. 71, 213.

$$2\,CH_3J + 2Na = C_2H_6 + 2NaJ$$
$$CH_3J + C_2H_5J + Zn = C_3H_8 + ZnJ_2.$$

Schliesslich kann man noch durch ihre Vermittlung die Paraffine in Olefine und in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe verwandeln, und zwar erhält man Olefine durch Erhitzen der Monohalogenverbindungen mit alkoholischem Kali[1]):

$$C_4H_9J + KOH = C_4H_8 + KJ + H_2O,$$

oder der Disubstitutionsprodukte mit Zink oder Zinkstaub und Alkohol[2]):

$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2.$$

Erhitzt man dagegen die letzteren mit alkoholischem Kali, so entstehen Acetylene[3]):

$$C_2H_4Br_2 + 2KOH = C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O.$$

Auch für die Darstellung isomerer Kohlenwasserstoffe und mithin für die Auffindung ihrer Konstitutionsformeln sind die Halogensubstitutionsprodukte unentbehrlich. Entzieht man z. B. dem Jod-1-Butan Jodwasserstoff, so bildet sich Buten-1; dieses nimmt Jodwasserstoff wieder auf, aber in der Weise, dass das Jod sich mit demjenigen Kohlenstoffatom bindet, welches die geringste Anzahl Wasserstoffatome enthält, also mit dem zweiten, und es entsteht Jod-2-Butan, das, wenn man ihm abermals Jodwasserstoff entzieht, in Buten-2 übergeht:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J - HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3 - HJ = CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3.$$

Geht man nun vom Isobutyljodid oder Methyl-2-Jod-3-propan aus und verfährt ebenso, so erhält man noch ein Butylen, nämlich das Methyl-2-propen:

---

[1]) Saytzeff, J. pr. Ch. [2] 3,88.
[2]) Sabanejew, J. d. russ. ch. G. 9,33.
[3]) Sawitsch, J. pr. Ch. [1] 83,240.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2J - HJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2,$$

das mit Jodwasserstoff ein tertiäres Butyljodid, das Methyl-2-Jod-2-propan $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CJ\cdot CH_3$ liefert.

Der Wurtz'schen Reaktion in der aliphatischen Reihe (s. oben) entspricht die Synthese von Fittig[1]) in der aromatischen:

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + Na_2 = C_6H_5 - C_2H_5 + 2NaBr.$$

Sie wurde durch die Reaktion von Friedel und Crafts[2]) erweitert, bei der man nicht gezwungen ist, ein bereits durch Halogen substituiertes Benzol anzuwenden, sondern den Kohlenwasserstoff als solchen auf das Halogenalkyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 - CH_3 + HCl.$$

Da die Halogenalkyle Ester von Alkoholen mit Halogenwasserstoffsäuren vorstellen, so kann man wie aus allen Estern, auch aus ihnen durch Verseifung die betreffenden Alkohole darstellen. Dies geschieht durch Erhitzen mit Wasser auf 100°[3]), und zwar, da die freiwerdende Säure auch im umgekehrten Sinne reagiert, meist unter Zusatz von Bleioxydhydrat[4]). Schütteln mit feuchtem Silberoxyd führt ebenfalls zum Ziele:

$$C_3H_7J + H_2O = C_3H_7OH + HJ$$
$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5OH + AgJ.$$

Analoger Weise können mehrwertige Alkohole aus höher substituierten Kohlenwasserstoffen gewonnen werden, wie das Glycol aus Aethylenbromid und das Glycerin aus Trichlorhydrin.

---

[1]) A. 131, 303.
[2]) A. ch. [6] 1, 449, B. 16, 1744, Compt. r. 84, 145.
[3]) Niederist, A. 186, 388.
[4]) Flawitzky, A. 175, 380.

Lieben und Rossi[1]) zeigten die interessante Möglichkeit, einen Alkohol vermittelst seines Chlorids in einen solchen von höherem Kohlenstoffgehalt überzuführen. Zu diesem Zwecke wird das Chlorid in das Cyanid verwandelt, dieses verseift, und die entstehende Säure wieder zu einem Alkohol reduziert, der aber nun ein Kohlenstoffatom mehr enthält. Die Reihenfolge der entstehenden Körper ist demnach:

C_2H_5OH, C_2H_5Cl, C_2H_5CN, C_2H_5COOH, C_3H_7OH.

Verfährt man nun mit diesem Alkohol in gleicher Weise, so bekommt man abermals einen kohlenstoffreicheren, so dass man theoretisch aus dem niedrigsten alle folgenden darstellen kann.

Williamson[2]) erhielt im Jahre 1851 die Aether, indem er Jodalkyl auf Natriumalkoholate einwirken liess. Liebig hatte angenommen, dass sich der Aethyläther aus einem Molekül Alkohol unter Wasseraustritt bilde, und ihm die Formel: C_4H_5O ($C = 6, O = 8$) gegeben; Williamson dagegen erklärte, der Aether entstünde dadurch, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe im Alkohol durch Alkyl ersetzt werde und bewies dies durch die Darstellung seiner gemischten Aether. Indem er Jodmethyl auf Aethylalkoholat einwirken liess, erhielt er anstatt eines Gemisches von Methyl- und Aethyläther einen einzigen Körper, den Methyläthyläther:

$$CH_3J + C_2H_5ONa = C_2H_5OCH_3 + NaJ.$$

Durch diesen Beweis wurde die Annahme des Moleküls begründet und der Avogadro'schen Hypothese in der Chemie Geltung verschafft. Die Aether entstehen auch bei der Einwirkung von trocknem Silber-, Quecksilber- oder Natriumoxyd auf zwei Moleküle Halogenalkyl[3]):

$$2C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5OC_2H_5 + 2AgJ.$$

---

[1]) A. 158, 137.
[2]) A. 77, 38 u. 81, 73.
[3]) Greene, Bl. 29, 458.

Regnault[1]) behandelte Bromäthyl mit Kaliumsulfhydrat und Schwefelkalium, wobei er zu einem Thiol und einem Thioäther gelangte:

$$C_2H_5Br + KSH = C_2H_5SH + KBr$$

$$2C_2H_5Br + K_2S' = C_2H_5SC_2H_5 + 2KBr.$$

Die Thioäther zeigen wiederum gegen Halogenalkyle ein interessantes Verhalten, indem sie diese unter Bildung der Haloide von Trialkylsulfoniumbasen addieren[2]):

$$(CH_3)_2S + CH_3J = S(CH_3)_3J.$$

Trimethylsulfoniumjodid.

Auch zur Darstellung neutraler Ester werden die Halogenalkyle benützt, indem man sie auf das Silbersalz der Säure einwirken lässt; so wurde z. B. der Schwefelsäureäthylester von Stempnewsky[3]) nach folgender Formel dargestellt:

$$2C_2H_5J + Ag_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2AgJ.$$

Versucht man jedoch in gleicher Weise die Schwefligsäureester zu erhalten, so gelingt dies nicht, indem man zu den Estern der Sulfonsäuren[4]) gelangt, welche zwar ersteren isomer sind, aber andere Eigenschaften besitzen:

$$2C_2H_5J + Ag_2SO_3 = C_2H_5SO_2OC_2H_5 + 2AgJ.$$

Die Sulfonsäuren selbst, resp. ihre Alkalisalze, erhält man durch Einwirkung von Halogenalkylen auf schwefligsaure Alkalien[5]):

$$C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5SO_3K + KJ.$$

Ein ähnlicher Vorgang findet bei der Einwirkung von Jodalkyl auf salpetrigsaures Silber statt, indem sich die zu

---

[1]) A. 34, 25 u. 26.
[2]) Cahours, A. 135, 355.
[3]) B. 11, 514.
[4]) Kurbatow, A. 173, 7.
[5]) Graebert, A. 146, 37 u. Strecker A. 148, 90.

erwartenden Salpetrigsäureester nur in sehr geringer Menge, vornehmlich aber Nitroverbindungen bilden, da das Alkyl in direkte Bindung mit dem Stickstoff tritt (V. Meyer 1873[1]):

$$CH_3J + AgNO_2 = CH_3 - NO_2 + AgJ.$$

Eine analoge Umlagerung findet bei der Bildung der Isocyansäureester aus Jodalkyl und cyansaurem Kalium statt, indem das Alkyl hier gleichfalls direkt an den Stickstoff tritt[2]):

$$CH_3J + KOCN = CH_3 - NCO + KJ.$$

Dasselbe tritt nach Gautier[3]) bei der Darstellung der Isonitrile aus Jodalkyl und Cyansilber ein:

$$CH_3J + KCN = CH_3 - NC + AgJ,$$

während sich bei Anwendung von Cyankali die normalen Nitrile bilden (Rossi[4]):

$$CH_3J + KCN = CH_3 - CN + KJ.$$

Interessant ist die Bildung der Blausäure selbst, in Form ihres Ammonsalzes, bei Einwirkung von Chloroform auf Ammoniak bei Gegenwart von Alkali unter Druck (Heintz[5]) und Cloëz[6]):

$$CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4CN + 3NH_4Cl.$$

Die Halogenalkyle werden auch bei der Darstellung der metallorganischen Verbindungen benützt, indem sie mit dem betreffenden Metall erhitzt und schliesslich destilliert werden. Der Vorgang lässt sich hier durch zwei Gleichungen ausdrücken, die dem Verhalten beim Erhitzen und Destillieren entsprechen:

[1]) A. 171, 32.
[2]) Gautier, A. ch. [3] 42, 59 u. A. 149, 313.
[3]) A. ch. [4] 17, 203.
[4]) A. 159, 79.
[5]) A. 100, 369.
[6]) J. 1858, 345.

$$\text{I.}\quad CH_3J + Zn = Zn(CH_3)J$$
$$\text{II.}\quad 2Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2.$$

So erhielt Frankland 1849 das Zinkmethyl[1]).

Beim Ueberhitzen der Dihalogensubstitutionsprodukte mit Wasser gelangt man zu den Aldehyden resp. Ketonen, je nachdem zwei Wasserstoffatome einer Methyl- oder Methylengruppe durch Halogene substituiert sind:

$$CH_3 - CHCl_2 + H_2O = CH_3 - CHO + 2HCl^2)$$
$$CH_3 - CBr_2 - CH_3 + H_2O = CH_3 - CO - CH_3 + 2HBr.$$

Ist dagegen ein Wasserstoffatom einer Methyl- und eins einer Methylengruppe durch je ein Halogen vertreten, so erhält man nach Linnemann[3]) sowohl Aldehyd als auch Keton:

$$2CH_3 - CHBr - CH_2Br + 2H_2O = 4HBr +$$
$$CH_3 - CO - CH_3 + CH_3 - CH_2 - CHO.$$

Die Säuren kann man indirekt durch Oxydation der Aldehyde oder durch Verseifung der Nitrile gewinnen, aber auch direkt aus Halogensubstitutionsprodukten sind Säuren erhalten worden, wie z. B. von Dumas[4]) die Ameisensäure aus Chloroform durch Kali:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 3KCl + 2H_2O.$$

Eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung alkylierter Ketone und Säuren vermittelst Jod- oder Bromalkyl bilden die Acetessigester- und Malonester-Synthesen nach Wislicenus[5]). Behandelt man den Natracetessigester mit Halogenalkyl, so bildet sich ein einfach alkylierter Acetessigester, der durch die gleiche Behandlung seiner Natriumverbindung in einen Dialkylacetessigester übergehen kann. Diese Alkylacetessigester werden nun durch wässriges verdünntes und alkoholisches

---

[1]) A. 85, 346 u. 111, 62.
[2]) Carius, A. 131, 172.
[3]) A. 161, 58—64.
[4]) Berzelius' Jahresber., 15, 371.
[5]) A. 186, 161 u. 190, 275.

konzentriertes Kali in verschiedener Weise gespalten, indem sie mit ersterem vorzugsweise alkylierte Ketone, mit letzterem alkylierte Essigsäuren geben. Analoges findet bei Anwendung von Malonester statt.

Durch Einwirkung von Jodalkyl auf Arsennatrium erhielten Cahours und Riche[1]) das Trimethylarsin:

$$AsNa_3 + 3CH_3J = As(CH_3)_3 + 3NaJ,$$

während Berlé[2]) analoger Weise Triäthylphosphin darstellte:

$$PNa_3 + 3C_2H_5J = P(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Die primären und sekundären Phosphine dagegen bilden sich nach A. W. Hofmann[3]) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd:

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2 \cdot HJ + ZnJ_2 - H_2O.$$

Diese letztere Darstellungsweise ist eine Variation der überaus wichtigen Hofmann'schen Synthese der Amine und Ammoniumbasen aus Ammoniak resp. Anilin und Jodalkylen[4]). Lässt man z. B. Jodmethyl auf Ammoniak einwirken, so bildet sich jodwasserstoffsaures Methylamin:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3 - NH_2 \cdot HJ.$$

Dieses ist ein Salz einer primären Base, die als solche die Eigenschaft hat, mit weiterem Jodalkyl unter Bildung einer sekundären Base zu ragieren:

$$CH_3 - NH_2 + CH_3J = (CH_3)_2NH \cdot HJ,$$

und diese sekundäre Base, das Dimethylamin, verhält sich ebenso, indem es durch Jodalkyl in Trimethylamin übergeführt wird:

$$(CH_3)_2NH + CH_3J = (CH_3)_3N \cdot HJ.$$

---

[1]) A. 92, 361.
[2]) J. 1855, 590.
[3]) B. 4, 430, 605.
[4]) A. 73, 91. 74, 159. 79, 16—19.

Doch ist auch jetzt noch kein Stillstand in der Reaktion eingetreten, denn das Trimethylamin addiert ein letztes Molekül Jodmethyl und verwandelt sich in Tetramethylammoniumjodid:

$$(CH_3)_3N + CH_3J = N(CH_3)_4J.$$

Die jodwasserstoffsauren Salze der ersten drei Amine können durch Kali in die freien Basen zerlegt werden, während das Ammoniumjodid beim Kochen von diesem nicht angegriffen wird, sondern erst beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in die entsprechende Ammoniumbase übergeht

$$N(CH_3)_4J + AgOH = N(CH_3)_4OH + AgJ.$$

Da bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Ammoniak immer alle vier Typen erhalten werden, weil sich die angegebenen Reaktionen hintereinander abspielen, so hat man in der Unzersetzlichkeit des vierten durch Kali ein Mittel, diesen von den drei ersten Körpern zu trennen, und letztere können dann durch verschiedene Trennungsmittel[1]) isoliert werden.

In der aromatischen Reihe verläuft die Hofmann'sche Reaktion ganz analog, solange es sich um die Einwirkung von Jodalkylen oder in der Seitenkette halogenierten Kohlenwasserstoffen auf Anilin oder dessen Homologe handelt. Dagegen versagt sie bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen, die im Kern durch Halogene substituiert sind. So sind z. B. folgende Reaktionen leicht ausführbar:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! NH \cdot HJ$$

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5 - CH_2Cl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH \cdot HJ;$$

jedoch gelingt es nicht, Anilin aus Chlorbenzol und Ammoniak, oder Diphenylamin aus Chlorbenzol und Anilin direkt dar-

[1]) B. 8, 760. 14, 2754. 23, 2963. 26, 1020. — A. 138, 319. 190, 185.

zustellen, sondern das Halogen tritt hier erst in Reaktion, wenn es sich mit Kalium oder Natrium verbinden kann:

$$C_6H_5NHK + C_6H_5Cl = C_6H_5 - NH - C_6H_5 = KCl.$$

Das verschiedene Verhalten der im Kern und in der Seitenkette substituierten Kohlenwasserstoffe zeigt sich noch z. B. in der Unverseifbarkeit eines Chlortoluols gegenüber der leichten Verseifbarkeit des Benzylchlorids zu Benzylalkohol[1]), sowie in den verschiedenen Oxydationsprodukten beider. Während ein Chlortoluol bei der Oxydation eine Chlorbenzoësäure liefert[2]), wird Benzylchlorid zu Benzoësäure selbst oxydiert.

Interessant ist das von Hofmann beobachtete eigentümliche Verhalten des beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin freiwerdenden Chlormethyls gegenüber dem sich gleichfalls bildenden Anilin, indem die Methylgruppe bei 335° unter Druck in den Kern wandert unter Bildung von salzsaurem Toluidin[3]):

$$C_6H_5 - NH - CH_3 \cdot HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3Cl =$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl.$$

Aehnlich verhalten sich die Alkyljodide des Pyridins[4]) und Chinolins[5]). Beim Erhitzen liefern sie jodwasserstoffsaure Alkylpyridine resp. -chinoline, indem der in ihnen fünfwertige Stickstoff wieder dreiwertig wird:

$$C_5H_5 \equiv N \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} = C_5H_4(CH_3) \equiv N \cdot HJ.$$

(Methylpyridiniumjodid) (Picolinjodhydrat)

[1]) Niederist, A. 196, 353.
[2]) Tiemann, B. 8, 880.
[3]) Hofmann, B. 5, 720. 7, 527, 18, 1821.
[4]) Ladenburg, B. 16, 1410, 2059. 17, 772.
[5]) Roser, A. 282, 373.

Führt man die Hofmann'sche Synthese mit Dihalogensubstitutionsprodukten aus, so gelangt man zu den Diaminen oder Derivaten derselben[1]):

$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2HBr.$$

Auch hier hat jedoch die Reaktion mit der Bildung des primären Amins nicht ihr Ende erreicht, sondern es entstehen gleichfalls sekundäre und tertiäre Diamine[2]), die sich aber in der aliphatischen Reihe meist durch fractionierte Destillation trennen lassen. Bei dieser Reaktion bildet sich also ausser dem Aethylendiamin noch das sekundäre Diaethylendiamin,

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - NH - CH_2, \end{array}$$

das von Hofmann[3]) als identisch mit Piperazin erkannt wurde.

Das Entstehen der letzten Base ist also bereits mit Ringbildung verknüpft, die man auch bei den primären Diaminen durch Erhitzen ihrer salzsauren Salze herbeiführen kann, da diese die Eigenschaft besitzen, beim schnellen Erhitzen Ammoniak abzuspalten und in Imine überzugehen. So erhielt Ladenburg[4]) aus dem salzsauren Pentamethylendiamin das Piperidin:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \end{array} = CH_2 \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CH_2 - CH_2 \end{array} NH \cdot HCl + NH_4Cl,$$

---

[1]) Cloëz, Compt. r. 46, 255.
[2]) Hofmann, J. 1853, 468.
[3]) B. 23, 3297.
[4]) B. 18, 3100.
[5]) B. 20, 422.

und analog aus dem Tetramethylendiamin das Pyrrolidin[1]):

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \\ | \\ CH_2 - CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ = | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \Big\rangle NH \cdot HCl + NH_4Cl.$$

Bei der gleichen Behandlung des salzsauren Trimethylendiamins machten Ladenburg und Sieber[2]) die interessante Entdeckung, dass sich das entstehende Trimethylenimin polymerisierte und schliesslich unter Bildung von β-Picolin in einen sechsgliedriegen Kohlenstoffring überging.

Aehnliche Versuche in der aromatischen Reihe sind später von Scholtz gemacht worden, der durch seine Arbeiten über die Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Ammoniak[3]), sowie auf aromatische Amine[4]) wichtige Anhaltspunkte für das Eintreten und Ausbleiben der Ringbildung bei aromatischen Diaminen lieferte. In seiner ersten Arbeit gelangte er zu einem Dixylylenammoniumbromid folgender Konstitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} N \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} C_6H_4, \quad Br$$

das durch die Eigentümlichkeit, zwei zweiwertige Radikale an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden zu haben, besonders interessant ist. Wird es mit weiterem Ammoniak über 120° erhitzt, so erhält man das Dixylylendiimin:

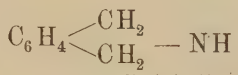
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - NH - CH_2 \\ CH_2 - NH - CH_2 \end{cases} C_6H_4.$$

---

[1]) B. 20, 442.
[2]) B. 33, 2727.
[3]) B. 24, 2407.
[4]) B. 31, 414, 631, 1155, 1707.

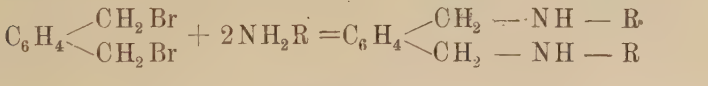
Dieses hat das doppelte Molekulargewicht eines Dihydroisoindols,

Indol

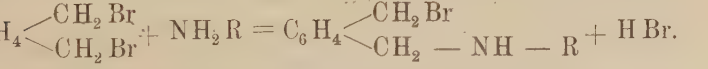


Dihydroisoindol

und wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung, sowie durch die Eigenschaft, zwei Reihen Salze zu bilden als Diimin erkannt. Ebenso wirkten Anilin, sowie m- und p-Toluidin auf o-Xylylenbromid unter Ringbildung ein, indem Dihydroisoindolderivate entstanden; dagegen verhielten sich Aniline, die einen zur Amidgruppe orthoständigen Substituenten besitzen, in der Weise, dass sich sekundäre Diamine ergaben:



Drittens kann die Reaktion aber noch so verlaufen, dass im Xylylenbromid nur ein Bromatom ersetzt wird, wie dies beim o-Anisidin und α-Naphtylamin beobachtet wurde:



Dass jedoch unter anderen Bedingungen auch andere Reaktionen eintreten können, zeigte Scholtz in einer seiner späteren Untersuchungen[1]). Lässt man z. B. Anilin in einem grossen Ueberschuss auf o-Xylylenbromid einwirken, so tritt nicht Ringbildung ein, sondern es entsteht das entsprechende Diamin:

[1]) B. 31, 1708 Anmerkung.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - NH - C_6H_5\\ CH_2 - NH - C_6H_5.\end{matrix}$$

Die sekundären Amine reagieren ebenfalls in verschiedener Weise mit o-Xylylenbromid. Die aliphatischen liefern Ammoniumbromide nach folgender Gleichung:

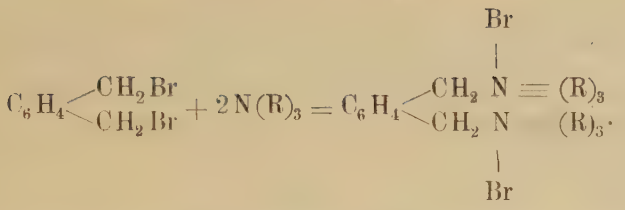
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + NH\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}N\begin{matrix}R\\ R_1\\ Br\end{matrix} + HBr,$$

während sowohl die reinen als auch die gemischten aromatischen sekundären Amine Derivate des Xylylendiamins ergeben:

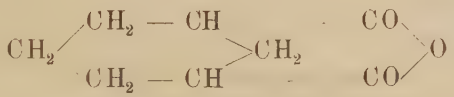
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + 2NH\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix}\\ CH_2 - N\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix}\end{matrix} + 2HBr.$$

Die tertiären aliphatischen Amine addieren o-Xylylenbromid unter Bildung von Diammoniumbromiden, im Gegensatz zu den tertiären aromatischen Aminen, von denen nur eine geringe Anzahl dazu befähigt ist. Zu diesen letzteren gehört das Pyridin, Chinolin, ihre Homologen, sowie die sich von ihnen ableitenden tertiären Alkaloide. Die entstehenden Ammoniumbromide können nun aber auch wieder verschiedene Zusammensetzung haben, je nachdem das Xylylenbromid auf molekulare Mengen oder auf einen Ueberschuss der Base einwirkt, so dass sich folgende beiden Vorgänge abspielen können:

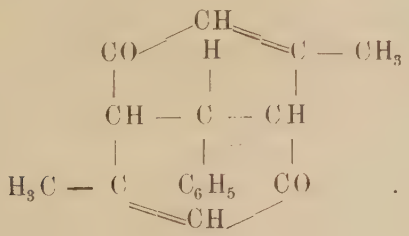
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + N(R)_3 = C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(R)_3\\ CH_2Br\end{matrix}$$



Bei Anwendung von p-Xylylenbromid anstelle der o-Verbindung war wohl von vornherein Ringbildung ausgeschlossen, da solche in der p-Stellung nie beobachtet wurde. Dem entsprach auch das Ergebnis der Versuche, die Manoukian[1]) über die Einwirkung von p-Xylylenbromid auf Amine anstellte. Er erhielt ausschliesslich Derivate des p-Xylylendiamins. Grössere Berechtigung hatte die Annahme einer eventuellen Ringbildung bei Anwendung der m-Verbindung, da bei m-Stellung öfters solche erhalten wurde. So gelang es z. Baeyer und Villiger[2]) das Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure

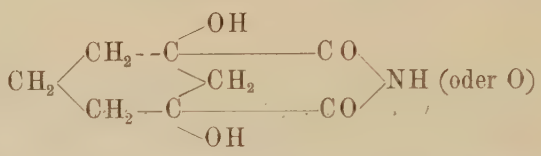


zu erhalten, während Knoevenagel[3]) beim Behandeln von Benzylidendiacetylaceton mit trockner Salzsäure einen Körper erhielt, dem er folgende Formel gab:

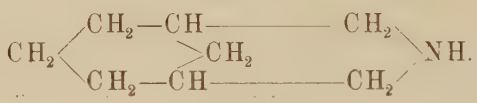


[1]) B. 34, 2082
[2]) A. 276, 262.
[3]) A. 281, 39.

Merling[1]) giebt in seiner Abhandlung über Dihydroresorcin gleichfalls Beispiele für derartige Ringbildung an. Er erhielt das Imid sowie das Anhydrid der Dioxyhexahydroisophtalsäure:



und schliesst davon auf die Möglichkeit einer allerdings noch nicht dargestellten Kombination von Piperidin mit Hexamethylen:



Bei meinen folgenden Versuchen über die Einwirkung des m-Xylylenbromids auf Amine konnte ich nun konstatieren, dass Ringbildung nicht stattfand. Dasselbe verhielt sich wie die p-Verbindung und ergab ausschliesslich m-Xylylendiaminderivate. Was die Reaktion selbst betrifft, so fand sie jedoch energischer statt, indem sich schon in der Kälte mehr oder weniger freiwerdende Wärme bemerkbar machte, was von Manoukian in keinem Falle beobachtet werden konnte. In dieser Beziehung gleicht also die m- der o-Verbindung. Auf der grösseren Reaktionsfähigkeit beruht auch der häufige Eintritt von Nebenreaktionen, der die Ausbeute stets nur äusserst gering werden liess und, besonders bei Anwendung primärer Amine, eine Reinigung des Reaktionsproduktes meist völlig verhinderte.

[1]) A. 278, 25.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von m-Xylylenbromid auf primäre Amine.

Scholtz[1]) bemerkte bei der Einwirkung von m-Xylylenbromid auf Ammoniak, dass selbst schon bei einstündigem Erhitzen auf 90° eine weitgehende Verharzung vor sich ging, so dass das entstandene Produkt keine einheitliche Zusammensetzung mehr besass und auch nicht analysenrein erhalten werden konnte. Dasselbe Resultat erzielte er mit p-Xylylenbromid. Manoukian[2]) erhielt bei der Einwirkung des letzteren auf primäre Amine, wie Anilin, ebenfalls Verbindungen, deren Reinigung sich nicht bewerkstelligen liess, und konnte nur mit α-Naphtylamin ein einigermassen reines Produkt erhalten. Bei dem Versuche, m-Xylylenbromid auf Butylamin, Anilin, p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, Phenylhydrazin und Harnstoff als primäre Amine einwirken zu lassen, erhielt ich ebenfalls teils nicht trennbare Oelgemische, teils dicke, zähe Schmieren oder verharzte lackartige Massen, bei denen alle Reinigungsversuche vergeblich waren; dagegen gelang mir die Einwirkung auf Anthranilsäure ohne grosse Mühe in glatter Weise.

m-Xylylen-di-Anthranilsäure.

8 g. m-Xylylenbromid und 17 g. Anthranilsäure wurden je in der genügenden Menge Alkohol gelöst, beide Lösungen

[1]) B. 24, 2407.
[2]) B. 34, 2082.

zusammengegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefässes schöne grosse gelbe Krystalle abgeschieden, die sich auch nicht lösten, als ich zur Beendigung der Reaktion noch zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzte. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, und der Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener Anthranilsäure, sowie des bromwasserstoffsauren Salzes derselben mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschen. Er war unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Eisessig, löslich dagegen in wässrigen Lösungen von Alkalien, sowie in konzentrierter Salzsäure. Nach dem Auflösen in letzterer wurde er durch Wasser in Form eines hellgelben mikrokrystallinischen Niederschlages rein erhalten. Versetzt man die heisse Lösung des Körpers in konzentrierter Salzsäure mit soviel Wasser, dass gerade eine Trübung entsteht, und lässt dann erkalten, so scheidet er sich in schönen derben, etwas dunkler gefärbten Krystallen ab, die aber weniger rein sind, da sie Salzsäure eingeschlossen enthalten. Der Körper schmolz bei 247° unter Zersetzung. Er stellt die m-Xylylen-di-anthranilsäure dar und bildete sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2\,Br}{CH_2\,Br} + 4\,C_6H_4\begin{<}{NH_2}{COOH} = 2\,C_6H_4\begin{<}{NH_2}{COOH}\cdot HBr$$

$$+\ C_6H_4\begin{<}{CH_2 - NH - C_6H_4 - COOH}{CH_2 - NH - C_6H_4 - COOH}.$$

Es kommt ihm also folgende Konstitutionsformel zu:

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1664 g. Substanz gaben
0,4262 g. CO_2
0,0855 g. H_2O

II. 0,1837 g. Substanz lieferten bei 18° und 756 mm. Barometerstand 12,3 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{20}N_2O_4$		I	II
% C	70,16	69,85	
% H	5,36	5,75	
% N	7,46		7,69.

Das m-Xylylenbromid reagierte also hier nicht wie die o-Verbindung unter Bildung eines Dihydroisoindolderivates, sondern gab wie die p-Verbindung ein Derivat eines Xylylendiamins. Die Erklärung dafür, dass bei dieser Einwirkung eine weitergehende Verharzung nicht oder nur in sehr geringem Masse stattfand, findet man jedenfalls in der absoluten Unlöslichkeit der m-Xylylen-di-anthranilsäure in Alkohol, wodurch der Körper bei seiner Bildung sofort ausfällt und dadurch einer weiteren Einwirkung des in Alkohol gelösten Xylylenbromids entzogen wird.

Das Kaliumsalz.
$C_{22}H_{18}N_2O_4K_2$

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen der Säure in kochender Kaliumcarbonatlösung, wobei unter Kohlensäureentwickluug die Umsetzung stattfand. Beim Verdampfen der Lösung bleibt das Salz mit Kaliumcarbonat vermengt zurück und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser und schliesslich aus Alkohol rein erhalten. Es bildet so weisse, sternförmig angeordnete kleine Krystalle vom Schmelzpunkte 123° und ist in Wasser und Alkohol verhältnismässig leicht löslich. Seine wässrige Lösung reagiert äusserst schwach alkalisch. Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2011 g. Substanz gaben
0,4081 g. CO_2
0,0775 g. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{22}H_{18}N_2O_4K_2$		
% C	58,33 — 2,65	
(als K_2CO_3 zurückbleibend)		
= % C	55,68	55,34
% H	4,01	4,32.

Das Calciumsalz.

$C_{22}H_{18}N_2O_4Ca$.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Kalkwasser, so scheidet sich das Calciumsalz als weisser amorpher Niederschlag ab; ebenso erhält man es bei mehrstündigem Digerieren der fein gepulverten Säure mit Kalkwasser bei ca. 50° unter öfterem Umschütteln. Es ist fast unlöslich in Wasser, vollkommen unlöslich in Alkohol und wird nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser rein erhalten. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen.

Die Analyse ergab:

0,1687 g. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach einstündigem Glühen im Gebläse:

0,0225 g. CaO (= 0,0160 g. Ca)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{18}N_2O_4Ca$	
% Ca 9,65	9,48.

Das Eisenoxydsalz.

$(C_{22}H_{18}N_2O_4)_3Fe_2$.

Dieses Salz wurde aus der wässrigen Kalisalzlösung beim Versetzen mit Eisenchloridlösung als dunkelblauer amorpher, voluminöser Niederschlag erhalten, der abgesaugt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wurde. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sintert bei 280° und ist bei 300°

noch nicht geschmolzen. Die Elementaranalyse wurde in einem beiderseits offenen Rohre im Sauerstoffstrome unter Berücksichtigung des Rückstandes vorgenommen und hatte folgendes Resultat:

0,1798 g. Substanz gaben:
0,4192 g. CO_2
0,0794 g. H_2O
0,0204 g. Rückstand als Fe_3O_4 (= 0,0147 g. Fe)

Berechnet für: $(C_{22}H_{18}N_2O_4)_3Fe_2$		Gefunden:
% C	64,14	63,59
% H	4,41	4,89
% Fe	9,07	8,17

Die Verbrennung musste mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, da sich das Salz beim Erhitzen wurmförmig aufblähte und aus dem Schiffchen herauszukriechen drohte.

Das Ammoniumsalz, das sich jedenfalls beim Auflösen der Säure in Ammoniaklösung bildet, zersetzte sich schon beim blossen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wieder in Ammoniak und Säure, ein Zeichen dafür, dass die Säure nur schwach saure Eigenschaften besitzt und mit schwachen Basen keine, oder leicht zersetzliche Salze bildet.

Ein Quecksilbersalz, das ich durch Fällen der Kalisalzlösung mit Quecksilberchloridlösung als weissen, voluminösen nicht umkrystallisierbaren Niederschlag erhielt, scheint eine kompliziertere Zusammensetzung zu haben. Die Säure scheint hier nicht nur als Säure ein Quecksilbersalz, sondern gleichzeitig als Base ein Quecksilberchloriddoppelsalz zu bilden. Jedenfalls gab die Lösung des mehrmals gründlich ausgewaschenen Salzes in Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, mit Silbernitrat stets einen schwachen Niederschlag von Chlorsilber.

Einwirkung von m-Xylylenbromid auf sekundäre Amine.

m-Xylylen-di-diisobutylamin.

5 g. m-Xylylenbromid wurden in etwa 50 g. Chloroform gelöst und 10 g. Diisobutylamin hinzugefügt. Nach kurzer Zeit erwärmte sich das Gemisch äusserst stark, so dass ich, um ein Sieden des Chloroforms zu verhindern, gezwungen war, mit kaltem Wasser zu kühlen. Bei der Abkühlung schied sich eine grosse Menge eisähnlicher Krystalle ab, die sich jedoch auf weiteren Zusatz von Chloroform wieder auflösten. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Chloroform verdunstet, wobei eine etwas schmierige gelbe Krystallmasse zurückblieb, die ein Gemisch der neuen Base mit bromwasserstoffsaurem Diisobutylamin darstellte. Um beide zu trennen, löste ich die Krystallmasse durch schwaches Erwärmen in verdünnter Salzsäure auf und schied die Basen durch allmählichen Zusatz von festem Kali ab, so dass sie eine gelbe Oelschicht auf der stark alkalischen Flüssigkeit bildeten. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde das Diisobutylamin übergetrieben, während die neugebildete Base zurückblieb. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet, filtriert und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein dickes gelbes Oel, das selbst bei längerem Stehen auf Eis, sowie im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure, keine Neigung zum Festwerden zeigte und im Vakuum destilliert erst innerhalb zwanzig Grad überging, also keinen konstanten Siedepunkt besass. Ich zog es daher vor die Base nicht zu analysieren, sondern einige Salze von ihr darzustellen; indess bildeten sowohl das salzsaure wie auch das schwefelsaure Salz ebenfalls gelbe nicht fest werdende Oele.

Die Bildung der Base geschieht folgendermassen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4(C_4H_9)_2NH = 2(C_4H_9)_2NH\cdot HBr$$
$$+ C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_4H_9)_2\\CH_2 - N(C_4H_9)_2\end{matrix}.$$

Das Quecksilberdoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_4H_9)_2\\ CH_2 - N(C_4H_9)_2\end{matrix} 2HCl \cdot HgCl_2.$$

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde mit wässriger Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei ein weisser, flockiger Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Er war leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und setzte sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zunächst in Form öliger Tropfen ab, die jedoch allmählich zu weissen, derben Prismen erstarrten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 207°. Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz hatte folgendes Ergebnis:

0,2023 g. Substanz gaben:
0,3007 g. CO_2
0,1160 g. H_2O.

Berechnet für: $C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$		Gefunden:
% C	40,87	40,54
% H	6,59	6,42.

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_4H_9)_2\\ CH_2 - N(C_4H_9)_2\end{matrix} 2HCl \cdot PtCl_4.$$

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung, so fällt ein sehr voluminöser, orangefarbener Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrytallisiert in Form mikroskopisch kleiner, kugliger Körner erhalten wurde. Das Platindoppelsalz löst sich schwer in Alkohol und ist unlöslich in Wasser; bei 209° schmilzt es unter starker Zersetzung. Eine Platinbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,2736 g. Substanz gaben
0,0688 g. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	
% Pt 25,29	25,14.

Das Pikrat.

$C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt zunächst nichts aus; auch beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe, sowie nach längerem Stehenlassen der Lösung ist keine Abscheidung zu bemerken. Ich verdampfte daher die Hälfte des Alkohols und setzte in der Wärme soviel Wasser zu, dass die dadurch entstehende Trübung eben noch verschwand. Beim Erkalten setzte sich das Pikrat als dunkelbraunes Oel zu Boden, wurde aber nach einiger Zeit fest. Es ist sehr leicht in Alkohol löslich, fast unlöslich dagegen in Wasser und wurde, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in schönen dunkelgelben quadratischen, teils fächerförmig vereinigten Platten erhalten. Es schmolz bei 134°. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werte:

I. 0,1295 g. Substanz gaben:
0,2496 g. CO_2
0,0719 g. H_2O

II. 0,1327 g. Substanz gaben bei 14° und 752 mm. Barometerstand 15,9 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	I	II
% C 52,75	52,56	
% H 6,16	6,22	
% N 13,71	—	13,94.

m-Xylylen-di-diamylamin.

4 g. m-Xylylenbromid wurden in Chloroform gelöst und 10 g. Diamylamin hinzugegeben. Die Reaktionswärme war hierbei bedeutend geringer, als bei der Darstellung der vorigen Base, so dass eine Kühlung nicht notwendig war. Nach zwölfstündigem Stehen des Gemisches hatte reichliche Krystallabscheidung stattgefunden, und nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine schmierige Krystallmasse zurück, die weder in verdünnter, nóch in konzentrierter Salzsäure vollkommen löslich war. Beim Behandeln mit heisser konzentrierter Salzsäure blieben kleine glänzende Blättchen ungelöst, welche abgesaugt, aus viel verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und nach dem Kochen mit Tierkohle in Form grosser, rein weisser, prachtvoll glänzender Blätter erhalten wurden. Sie begannen bei 240° schwarz zu werden, und schmolzen bei 276° nach vollständiger Verkohlung. Eine Analyse ergab jedoch Zahlen, die auf das salzsaure Diamylamin passten, das bisher noch nicht beschrieben war. Es wurde also das von den Blättchen abgesaugte Filtrat, das aus der Lösung der neuen Base in konzentrierter Salzsäure bestand, in der Weise weiter behandelt, dass es zunächst mit Kali stark alkalisch gemacht wurde, wobei sich ein dickes rotes Oel abschied, das zur Entfernung etwa in ihm noch enthaltenen Diamylamins mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Das im Rückstande gebliebene Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verdunstet, wobei ein rötlich gelbes, dickflüssiges Oel erhalten wurde, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Zur Destillation im Vakuum war die Ausbeute zu gering, so dass ich mich mit der Darstellung einiger Salze begnügen musste.

Der Vorgang bei der Bildung der Base ist analog dem bei der Darstellung der vorigen, was durch die Analysen des Platindoppelsalzes und des Pikrates bewiesen wird. Ihre Zusammenstellung ist demnach:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_5H_{11})_2\\ CH_2 - N(C_5H_{11})_2\end{matrix}.$$

In verdünnter Salzsäure war die Base ziemlich schwer löslich, leichter dagegen in konzentrierter; doch erhielt ich beim Eindampfen der Lösung und nach dem Abrauchen der überschüssigen Salzsäure stets wieder ein Oel zurück. Auch Versuche zur Darstellung eines Quecksilber- und Golddoppelsalzes scheiterten, da sich dieselben ebenfalls ölig ausschieden.

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_5H_{11})_2\\ CH_2 - N(C_5H_{11})_2\end{matrix}2HCl \cdot PtCl_4.$$

Dieses Salz wurde beim Versetzen der Lösung der Base in ziemlich konzentrierter heisser Salzsäure mit Platinchloridlösung als orangefarbener Niederschlag erhalten, der in Wasser, verdünntem Alkohol und Aether unlöslich, in absolutem Alkohol dagegen ohne Zersetzung löslich war. Aus diesem umkrystallisiert bildet es kleine flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 149°. Eine Platinbestimmung ergab folgendes:

0,2285 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben: 0,0540 g. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{28}H_{52}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	
% Pt 23,58	23,63.

Das Pikrat.

$$C_{28}H_{52}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Das Pikrat der Base fällt sofort als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus, wenn man ihre Lösung in Aether mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol und bildet aus

letzterem umkrystallisiert stark glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 173°. Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2051 g. Substanz gaben:
0,4105 g. CO_2
0,1240 g. H_2O

II. 0,1881 g. Substanz lieferten bei 12° und 750 mm. Barometerstand 20,9 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{52}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$		
% C	54,86	54,59
% H	6,69	6,71
% N	12,83	13,01

Die Verbrennung des Pikrates musste sehr vorsichtig ausgeführt werden, da es bei schnellem Erhitzen nach dem Schmelzen ziemlich heftig explodiert.

---

m-Xylylen-di-diphenylamin.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_6H_5)_2\\ CH_2 - N(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

4 g. m-Xylylenbromid, sowie 10,5 g. Diphenylamin wurden in Chloroform gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Im Gegensatz zu dem Verhalten bei der Darstellung der beiden vorigen Basen fand hier bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach zwölfstündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung, also auch keine Wärmeentwicklung statt. Erst nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler schied sich fast plötzlich ein Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Diphenylamin aus, weshalb zur vollständigen Beendigung der Reaktion noch weitere zwei Stunden erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlage abfiltriert, und aus dem Filtrate das Chloroform verdunstet. Es blieb eine dunkelgrüne Masse zurück, die zur Entfernung von überschüssigem Diphenylamin mit

verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Absaugen mit heissem salzsäurehaltigen Wasser gehörig ausgewaschen wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Kochen mit Tierkohle wurde der Körper in Form hellgrüner flacher Nadeln erhalten, die sich beim Aufbewahren allmählig dunkelgrün färbten. Er ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Der chemische Vorgang bei seiner Bildung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4(C_6H_5)_2NH = 2(C_6H_5)_2NH\cdot HBr + C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_6H_5)_2\\CH_2 - N(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz wurde analysiert und gab folgende Zahlen:

I. 0,2193 g. Substanz lieferten:
0,6822 g. CO_2
0,1275 g. H_2O

II. 0,2227 g. Substanz gaben bei 14,5° und 748 mm Barometerstand 12,3 ccm. N.

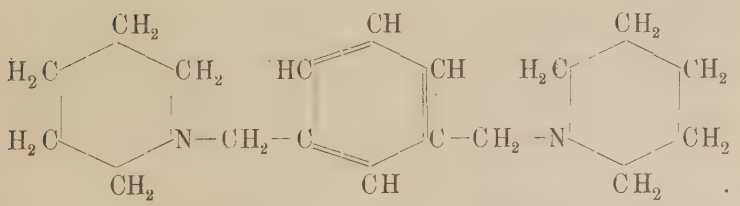
Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{32}H_{28}N_2$		I	II
% C	87,20	86,98	
% H	6,42	6,68	
% N	6,37		6,38

Das m-Xylylen-di-diphenylamin hat kaum mehr Anspruch auf den Namen einer Base, denn es hat die Fähigkeit, Salze zu bilden, verloren und ist selbst in konzentrierter Salzsäure nur sehr schwer löslich.

m-Xylylen-di-piperidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_5H_{10})\\ CH_2 - N(C_5H_{10})\end{matrix}.$$

Giesst man zu 5,5 g. Piperidin eine Lösung von 4 g. m-Xylylenbromid in Chloroform, so findet in kurzer Zeit die Reaktion unter Selbsterwärmung und Gelbfärbung der Lösung statt, während eine Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Piperidin nicht wahrnehmbar ist. Auch nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und darauffolgenden zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler konnte nur eine Dunkelrotfärbung der sonst klar bleibenden Lösung beobachtet werden. Nach dem Kaltwerden derselben wurde das Chloroform verdunstet, der gelbe schmierige Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, und das überschüssige Piperidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet, und die Base nach dem Verdunsten des Aethers als dickes braunes Oel erhalten. Da die Ausbeute sehr gering war, und eine einigermassen konstante Siedetemperatur bei der Vakuumdestillation nicht erzielt wurde, so dass die Base für eine Analyse nicht genügend rein erhalten werden konnte, so stellte ich die folgenden Salze dar, deren Analyse für die oben angegebene Zusammensetzung der Base sprechen. Ihre Konstitutionsformel ist demnach folgende:



Das salzsaure Salz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_5H_{10})\\ CH_2 - N(C_5H_{10})\end{matrix}2HCl.$$

Beim Verdampfen der salzsauren Lösung der Base bleibt auch nach dem vollkommenen Verjagen der überschüssigen Salzsäure durch öfteren Zusatz von Wasser und abermaliges Abdampfen ein nicht krystallisierendes Oel zurück, das jedoch in Form kleiner weisser Blättchen erhalten wird, wenn man die absolut alkoholische Lösung desselben mit absolutem Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt und einige Zeit verkorkt stehen lässt. Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 156°. Eine Chlorbestimmung durch Fällen mit Silbernitratlösung hatte folgendes Resultat:

0,0823 g. Substanz gaben:
0,0683 g. AgCl (= 0,0168 g. Cl)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2HCl$	
% Cl 20,53	20,41.

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_5H_{10})\\ CH_2 - N(C_5H_{10})\end{matrix}2HCl \cdot PtCl_4.$$

Dieses Salz fällt als orangefarbener Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser, und bildet aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert schöne rotgelbe, zu Drusen vereinigte kurze Prismen, die bei 223° schmelzen. Die im Exsiccator getrocknete Substanz zeigte folgenden Platingehalt:

0,3817 g. Substanz gaben:
0,1081 g. Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$		
% Pt	28,56	28,32

Das Pikrat.

$C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Das Pikrat fällt als citronengelber krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zu einer alkoholischen Lösung der Base eine konzentrierte Pikrinsäurelösung setzt. Es ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Wasser und Alkohol, leicht dagegen in Aceton löslich und bildet aus letzterem umkrystallisiert feine, zu sternförmigen Häufchen vereinigte Nadeln. Es schmilzt bei 201°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes:

I. 0,1637 g. Substanz gaben:
0,2950 g. CO_2
0,0715 g. H_2O

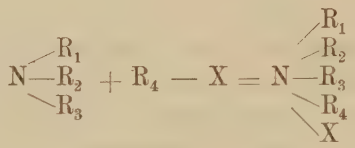
II. 0,1498 g. Substanz lieferten bei 13° und 754 mm. Barometerstand 19,7 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$		I	II
% C	49,27	49,14	
% H	4,69	4,89	
% N	15,37		15,41

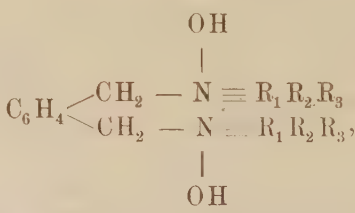
Ausser den beschriebenen Verbindungen von sekundären Basen mit m-Xylylenbromid versuchte ich noch die Einwirkung des letzteren auf Monomethylanilin, jedoch ohne Erfolg. Ich erhielt eine zähe dunkelblaue, fast schwarze Masse, die nicht fest wurde, sich nicht reinigen liess und auch keine basischen Eigenschaften mehr besass.

Einwirkung von m-Xylylenbromid auf tertiäre Amine.

Der Vorgang bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf tertiäre Amine kann schematisch folgendermassen ausgedrückt werden:



Das Halogenatom, hier mit X bezeichnet, verändert dabei seinen Ort, indem es seine Bindung mit R_4 löst und in Bindung mit dem dadurch fünfwertig werdenden Stickstoff tritt, wobei es durch Silbernitrat direkt nachweisbar wird, was bekanntlich bei den Halogenalkylen nicht der Fall ist. Ebenso verhält es sich bei der Einwirkung von m-Xylylenbromid auftertiäre Amine. Die dadurch entstehenden Additionsprodukte stellen die Bromide der durch feuchtes Silberoxyd aus ihnen darstellbaren Basen vom folgenden Typus dar:

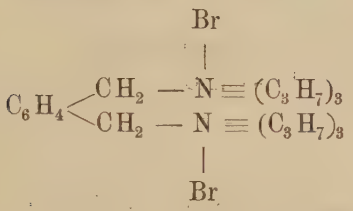


wobei zwei Radikale durch einen zweiwertigen, oder alle drei durch einen dreiwertigen Rest ersetzt sein können. Ein Beweis für diese Konstitution liegt darin, dass sie durchweg in Wasser leicht löslich sind, dass das Brom in ihnen durch Silbernitrat gefällt werden kann, und sie direkt, ohne dass erst eine Verwandlung in die Basen notwendig wäre, mit Pikrinsäure das Pikrat der Basen geben, indem je ein

Atom Brom durch den Pikrinsäurerest $C_6H_2(NO_2)_3O$ ersetzt wird. Wie alle derartigen Ammoniumbromide besitzen auch diese die Eigenschaft Perbromide zu bilden, und zwar regelmässig durch Addition von vier Bromatomen.

---

m-Xylylen-di-tripropylammoniumbromid.



6 g. m-Xylylenbromid und 6,5 g. Tripropylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt, wobei eine schwache Erwärmung stattfand, und zwölf Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform verdunstet; als Rückstand blieb ein dickes gelbes Oel, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, allerdings sehr langsam, fest wurde. Das so erhaltene Salz war in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Aether dagegen unlöslich. Beim Verdunsten seiner Lösungen wurde es stets wieder in flüssigem Zustande erhalten, während es sich durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether zunächst ebenfalls als Oel absetzte, aber schon nach kurzer Zeit zu erstarren anfing und in schönen weissen, teils zu Drusen vereinigten Prismen auskrystallisierte. Es hatte den Schmelzpunkt 226°. Einige Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz hatten folgendes Ergebnis:

I. 0,1528 g. Substanz gaben:
0,3155 g. CO_2
0,1310 g. H_2O

II. 0,2161 g. Substanz gaben:
0,4474 g. CO_2
0,1792 g. H_2O

III. 0,1555 g. Substanz gaben bei 15° und 748 mm. Barometerstand 7,0 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{26}H_{50}N_2Br_2$		I	II	III
% C	56,67	56,31	56,46	
% H	9,17	9,61	9,16	
% N	5,10			5,19

Das Perbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\cdot N(C_3H_7)_3Br_2\\ CH_2Br\cdot N(C_3H_7)_3Br_2\end{matrix}.$$

Man erhält das Perbromid des neuen Körpers, indem man die heisse alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Bromwasser versetzt. Der dadurch entstehende Niederschlag löst sich in dem heissen Alkohol wieder auf, beim Erkalten jedoch krystallisieren lange orangefarbene Nadeln aus, die in Wasser unlöslich sind und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160°. Bei einer Brombestimmung nach Carius ergaben:

I. 0,3028 g. Substanz
0,3910 g. AgBr (= 0,1664 g. Br);

II. bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0,1904 g. Substanz bei 13° und 740 mm. Barometerstand 5,8 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{50}N_2Br_6$		I	II
% Br	55,12	54,95	
% N	3,22		3,50.

Das Platindoppelsalz.

$$C_{26}H_{50}N_2Cl_2\cdot PtCl_4.$$

Um ein Platindoppelsalz der neuen Verbindung herstellen zu können, musste zunächst das Bromid in das entsprechende Chlorid übergeführt werden. Dies geschah durch einfaches Schütteln des in Wasser gelösten Bromids mit

frisch gefälltem, gut ausgewaschenen Chlorsilber, das dabei die hellgelbe Farbe des Bromsilbers annahm. Versetzt man dann die abfiltrierte Lösung mit Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz als rötlichgelber Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus heissem salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisiert erhält man es in kleinen rötlichen Prismen, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Eine Platinbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

0,1030 g. Substanz gaben:
0,0249 g. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{50}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$	
% Pt 24,40	24,17.

Das Pikrat.

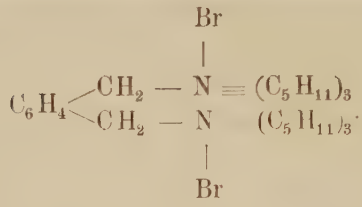
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_3H_7)_3 - O - C_6H_2(NO_2)_3\\ CH_2 - N(C_3H_7)_3 - O - C_6H_2(NO_2)_3.\end{matrix}$$

Wenn man eine alkoholische Lösung des Bromids mit einer konzentrierten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der als das Pikrat der Ammoniumbase anzusehen ist. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird aus wässrigem Aceton in kurzen zu Drusen vereinigten gelben Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt des Pikrats liegt bei 160°. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz hatte folgendes Resultat:

0,2003 g. Substanz gaben bei 11° und 742 mm. Barometerstand 23,4 ccm. N.

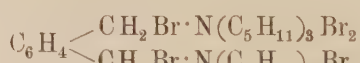
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{38}H_{54}N_8O_{14}$	
% N 13;26	13,59.

m-Xylylen-di-triamylammoniumbromid.



6 g. m-Xylylenbromid und 10 g. Triamylamin wurden in Chloroformlösung gemischt und längere Zeit stehen gelassen. Da weder eine Erwärmung, noch eine Abscheidung stattfand, so erhitzte ich noch zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wobei auch nur eine Dunkelfärbung eintrat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe zähe Masse zurück, die zur Entfernung von überschüssigem Triamylamin mit Wasser aufgenommen und zweimal mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die wässrige Lösung wurde eingedampft, und so eine fast weisse, sehr zähe Masse erhalten, die weder durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung vermittelst Aether, noch ihrer Chloroformlösung durch Benzol fest erhalten werden konnte. Nach längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator wurde sie glasartig spröde, zog aber bei Berührung mit der Luft sofort so intensiv Wasser an, dass es unmöglich war, sie zu analysieren.

Das Perbromid.



Aus der kalten wässrigen Lösung des Bromids fällt das Perbromid durch Zusatz von Bromwasser in Form eines dicken roten Oeles aus, das nach öfterem Waschen mit warmen Alkohol und Wasser erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Bei einem Versuche, es aus Eisessig, in dem es verhältnismässig leicht löslich ist, umzukrystallisieren, wurde es abermals ölig erhalten,

so dass die durch öfteres Fällen gereinigte und im Exsiccator erstarrte Substanz zur Analyse benutzt werden musste. Sie schmolz undeutlich bei 95—96°. Die Analysen ergaben:

I. 0,1963 g. Substanz gaben bei 10° und 758 mm. Barometerstand 5,1 ccm. N.

II. 0,2134 g. Substanz gaben nach Carius 0,2298 g. AgBr (= 0,0977 g. Br)

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{38}H_{74}N_2Br_6$		I	II
% N	2,70	3,10	
% Br	46,19		45,78.

Das Pikrat.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 - N(C_5H_{11})_3 - O - C_6H_2(NO_2)_3\\ CH_2 - N(C_5H_{11})_3 - O - C_6H_2(NO_2)_3.\end{cases}$$

Das Pikrat des Ammoniumhydroxyds wurde aus der heissen alkoholischen Lösung des Bromids durch Hinzufügen von alkoholischer Pikrinsäurelösung erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in warzigen, aus kleinen gelben Prismen bestehenden Häufchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es ist sehr schwer in Wasser löslich, unlöslich in Aether. Sein Schmelzpunkt ist 146°. Die Analysen hatten folgendes Resultat:

I. 0,1725 g. Substanz ergaben:
0,3713 g. CO_2
0,1172 g. H_2O

II. 0,1911 g. Substanz gaben bei 11° und 758 mm. Barometerstand 18,3 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{50}H_{78}N_8O_{14}$		I	II
% C	59,10	58,70	
% H	7,76	7,61	
% N	11,06		11,38.

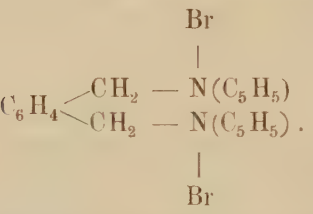
Auch hier muss, wie bei dem Pikrat des m-Xylylen-di-diamylamins, die Substanz sehr vorsichtig verbrannt werden, da sie nach dem Schmelzen heftig verpufft.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Das dem Bromid entsprechende Jodid, erhalten durch Neutralisation der durch feuchtes Silberoxyd abgeschiedenen Base mit Jodwasserstoffsäure, sowie das Perjodid, das aus dem Jodid durch Jod-Jodkaliumlösung erhalten wurde, stellen schön rubinrote, aber nicht krystallisierbare, glasartig durchsichtige Massen dar.

---

m-Xylylen-di-pyridiniumbromid.



4 g. m-Xylylenbromid wurden in Chloroform gelöst und mit 2,5 g. Pyridin versetzt zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit schieden sich unter schwacher Erwärmung feine, filzige, weisse Nädelchen ab, die nach dem Verdunsten des Chloroforms aus Alkohol umkrystallisiert vollkommen rein erhalten wurden. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, und schmelzen bei 264°. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1500 g. Substanz gaben:
0,2835 g. CO_2
0,0615 g. H_2O

II. 0,1495 g. Substanz lieferten bei 17° und 753 mm. Barometerstand 9,0 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{18}N_2Br_2$		I	II
% C	51,16	51,54	
% H	4,30	4,59	
% N	6,65		6,91.

Das Pikrat.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2Br\cdot N(C_5H_5)Br_2\\ \diagdown CH_2Br\cdot N(C_5H_5)Br_2.\end{matrix}$$

Dies wird aus der wässrigen Lösung des Bromids durch Bromwasser als gelber Niederschlag erhalten und ist in Wasser, Alkohol und Eisessig beim Erwärmen löslich. Aus letzterem umkrystallisiert bildet es gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 156°.

Analysen:

I. 0,1694 g. Substanz gaben bei 18° und 748 mm. Barometerstand 6,2 ccm. N.

II. 0,2381 g. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode:
0,3609 g. AgBr (= 0,1536 g. Br)

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{18}N_2Br_6$		I	II
% N	3,78	4,16	
% Br	64,65		64,51.

Das Platindoppelsalz.

$$C_{18}H_{18}N_2Cl_2\cdot PtCl_4.$$

Analog der beim m-Xylylen-di-tripropylammoniumbromid angegebenen Darstellung des Platindoppelsalzes wurde auch hier das Bromid zunächst durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und mit Platinchloridlösung gefällt. Der amorphe orangefarbene Niederschlag war äusserst schwer in Wasser löslich, aus dem er auch nur schlecht wieder ausfiel, und vollkommen

unlöslich in Alkohol und Aether. Er wurde daher durch gründliches Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt und so zur Analyse verwendet. Er schmilzt bei 255° unter Verkohlung.

Platinbestimmung:

0,2116 g. Substanz gaben:
0,0608 g. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$	
% Pt 29,08	28,73.

Das Pikrat.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - N(C_5H_5) - O - C_6H_2(NO_2)_3 \\ CH_2 - N(C_5H_5) - O - C_6H_2(NO_2)_3. \end{cases}$$

Das Pikrat obiger Zusammensetzung wird durch Fällen der alkoholischen Lösung des Bromids mit alkoholischer Pikrinsäurelösung als citronengelber Niederschlag erhalten, der in Wasser schwer und in Alkohol unlöslich ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert fällt es in feinen Nädelchen aus, die den Schmelzpunkt 214° zeigen.

Stickstoffbestimmung:

0,2282 g. Substanz gaben bei 16° und 753 mm. Barometerstand 31 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{22}N_8O_{14}$	
% N 15,63	15,69.

m-Xylylen-di-chinoliniumbromid.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{N}(C_9H_7) \\ CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{N}(C_9H_7). \end{cases}$$

Beim Hinzufügen von 4 g. Chinolin zu einer Lösung von 4 g. m-Xylylenbromid in Chloroform trat keine Er-

wärmung ein, jedoch schied sich innerhalb zwölf Stunden ohne künstliche Erwärmung ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der sich fest an das Gefäss ansetzte. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde die Krystallmasse zur Entfernung noch unverbrauchten Chinolins mit Aether durchgeschüttelt, und da sie in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich war, aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Chinoliniumbromid in gelblich weissen mikroskopischen Prismen, die bei 276° unter Schwarzfärbung schmelzen. Die Analysen hatten folgendes Ergebnis:

I. 0,1719 g. Substanz gaben:
0,3747 g. CO_2
0,0690 g. H_2O

II. 0,2104 g. Substanz gaben bei 11° und 760 mm. Barometerstand 9,8 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{22}N_2Br_2$		I	II
% C	59,74	59,44	
% H	4,25	4,49	
% N	5,37		5,55.

Der Perbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2Br\cdot N(C_9H_7)Br_2\\ \diagdown CH_2Br\cdot N(C_9H_7)Br_2.\end{matrix}$$

Bromwasser fällt aus der wässrigen Lösung des Bromids das Perbromid in Form eines rötlichgelben Niederschlages. Aus Eisessig, in dem es ohne Zersetzung löslich ist, wird es in sehr kleinen glänzenden Blättchen erhalten und schmilzt dann bei 128°. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2227 g. Substanz gaben bei 16° und 738 mm. Barometerstand 6,8 ccm. N.

II. 0,1820 g. Substanz gaben nach Carius:
0,2429 g. AgBr (= 0,1033 g. Br.)

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{22}N_2Br_6$		I	II
% N	3,33	3,45	
% Br	56,97		56,76

Das Platindoppelsal.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$

Die zur Ueberführung in das entsprechende Chlorid mit Chlorsilber geschüttelte wässrige Lösung des Chinoliniumbromids wurde mit Platinchloridlösung versetzt, wobei das Platinsalz als amorpher rötlicher Niederschlag ausfiel. Da es sich nicht umkrystallisieren liess, wurde es mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Es ist äusserst schwer in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, und schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Der Prozentgehalt an Platin war folgender:

0,6704 g. Substanz gaben:
0,1686 g. Pt

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{26}H_{22}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$		
% Pt	25,30	25,14.

Das Pikrat.

$C_{26}H_{22}N_2(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$.

Alkoholische Pikrinsäurelösung ruft in der verdünnt alkoholischen Lösung des Bromids einen gelben Niederschlag hervor, der das Pikrat der Chinoliniumbase darstellt. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und wird aus Alkohol umkrystallisiert in sehr kleinen verfilzten gelben Nädelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 205° zeigen. Bei einer Verbrennung lieferten:

0,2199 g. Substanz bei 12° und 757 mm. Barometerstand 26,3 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{38}H_{26}N_8O_{14}$	
% N 13,72	14,14.

---

m-Xylylen-di-strychniniumbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\cdot N(C_{21}H_{22}NO_2)\\ CH_2Br\cdot N(C_{21}H_{22}NO_2)\end{matrix} + 6CH_3OH.$$

4 g. m-Xylylenbromid und 10,5 g. Strychnin wurden in je der genügenden Menge Chloroform gelöst, die Lösungen vereinigt und vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich in reichlicher Menge sehr schwere weisse Krystalle ab, die ein unangenehmes Stossen der Flüssigkeit verursachten. Dieselben wurden durch Absaugen von dem überschüssigen Chloroform getrennt und getrocknet. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Chloroform, Benzol, Aether, Aceton und Methylalkohol. Aus den vier ersten der zuletzt angegebenen Lösungsmittel umkrystallisiert fielen sie stets gallertartig aus, während sie aus Methylalkohol gut ausgebildet erhalten wurden. Beim Erhitzen werden sie gelb, dann braun und verkohlen schliesslich bei 250° ohne zu schmelzen.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab einen zu niedrigen Gehalt an beiden Elementen; auch nachdem ich noch zweimal, also im ganzen viermal aus Methylalkohol umkrystallisiert hatte, änderte sich der Prozentgehalt nur wenig. Ich bestimmte also noch Brom und Stickstoff und stellte danach die Formel auf:

$$C_{55,3}H_{76,0}N_{3,6}Br_{2,0}O_{9,9}.$$

Dieselbe entspricht einem Xylylen-di-strychniniumbromid mit 6 Molekülen Methylalkohol:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\cdot N(C_{21}H_{22}NO_2)\\ CH_2Br\cdot N(C_{21}H_{22}NO_2)\end{matrix} + 6CH_3OH = C_{56}H_{76}N_4Br_2O_{10}$$

und würde einem von Simon[1]) dargestellten Magnesiumchlorid folgender Zusammensetzung analog zusammengesetzt sein:

$$MgCl_2 \cdot 6CH_3OH.$$

Der Krystallmethylalkohol liess sich leider nicht quantitativ bestimmen, da sich die Verbindung schon nach kurzem Erhitzen auf 100° unter Gelbfärbung zersetzte. Eine trotzdem nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° vorgenommene Wägung ergab einen Substanzverlust von 13%, während die Theorie für die obige Verbindung 17% verlangt; doch ist diese Analyse wegen der eingetretenen Zersetzung ohne Belang. Die prozentische Zusammensetzung der Verbindung wurde durch folgende Analysen ermittelt:

I. 0,1669 g. Substanz gaben
0,3680 g. CO_2
0,0977 g. H_2O

II. 0,2093 g. Substanz gaben
0,4583 g. CO_2
0,1290 g. H_2O

III. 0,4358 g. Substanz gaben bei 22° und 749 mm. Barometerstand 17,8 ccm. N.

IV. 0,1621 g. Substanz gaben nach Carius
0,0557 g. AgBr (= 0,0237 g. Br)

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$C_{56}H_{76}N_4Br_2O_{10}$	I.	II.	III.	IV.
% C	59,74	60,13	59,72		
% H	6,82	6,56	6,90		
% N	4.99			4,56	
% Br	14,22				14,62.

Das Perbromid, sowie das Platindoppelsalz stellten amorphe Niederschläge dar, die sich nicht umkrystallisieren liessen. Ersteres zersetzte sich beim Waschen mit heissem Wasser, indem es seine Farbe allmählich verlor, und letzteres konnte selbst nach längerem Auswaschen nicht analysenrein erhalten werden.

---

[1]) J. pr. [2] 20, 376.

Das Pikrat.

$C_{50}H_{52}N_4O_4(C_6H_{11}(NO_2)_3O)_2$.

Wenn man alkoholische Pikrinsäurelösung zur Lösung des Bromids in verdünntem Alkohol setzt, so erhält man das Pikrat der Ammoniumbase als gelben Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert stellt es mikroskopisch kleine Nädelchen dar, die bei 210° schmelzen. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

I. 0,1820 g. Substanz lieferten
0,4046 g. CO_2
0,0730 g. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{62}H_{56}N_{10}O_{18}$		
% C	60,53	60,62
% H	4,60	4,49.

Ausser auf Strychnin versuchte ich noch die Einwirkung von m-Xylylenbromid auf Chinin und Nikotin, beides Alkoloide, die tertiäre Basen darstellen. Die Versuche führten jedoch zu keinem Resultat. Bei ersterem erhielt ich eine dunkelrote, allerdings feste, jedoch nicht zu reinigende Masse, während das zweite ein schwarzes schmieriges Oel lieferte.

Ueber Esterbildung durch m-Xylylenbromid.

Da wohl der m-Xylylenalkohol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH(1)\\CH_2OH(3)\end{cases}$$

bekannt ist[1]), jedoch Ester von ihm nicht dargestellt wurden, so versuchte ich ihre Darstellung durch Einwirkung von m-Xylylenbromid auf die Kali- oder Silbersalze einiger Säuren. Jedoch abgesehen davon, dass die Ausbeute nur eine minimale war, zeigten diese Ester eine solche Unbeständigkeit, dass sie sich schon beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in Säure und Alkohol zersetzten oder

[1]) A. ch. [6] 6, 112.

doch wenigstens bei einem Versuche, sie zu destillieren vollständig zerfielen. Die Ester der Ameisensäure, Essigsäure und Salicylsäure sind aromatisch riechende Flüssigkeiten, der der Benzoësäure scheint fest zu sein. Absolute Beständigkeit zeigt dagegen das

m-Xylylen-di-sulfocyanür

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - SCN\ (1)\\ OH_2 - SCN\ (3)\end{matrix}'$$

welches als Ester der Sulfocyansäure aufgefasst werden kann.

13,5 g. m-Xylylenbromid und 10,0 g. Rhodankalium wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach kurzer Zeit schied sich eine beträchtliche Menge Bromkalium ab, von dem nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung blieben grosse, nadelförmige Krystalle zurück, die sich an der Luft schwach rosa färbten. Zur Entfernung des noch darin enthaltenen Bromkaliums sowie des überschüssigen Sulfocyankaliums wurde die ganze Masse mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen, wobei sie schmolz. Beim Erkalten wurde das Sulfocyanür wieder fest und konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in sehr schönen, bis zwei Centimeter langen, zu schiefrigen Flächen vereinigten Prismen mit stark glänzenden Seitenkanten erhalten werden. Beim Erwärmen giebt es einen eigentümlichen, die Augen schwach reizenden Geruch von sich. Eisenchloridlösung wird durch dasselbe nicht mehr gerötet. Es ist löslich in Wasser und schmilzt glatt bei 62°. Seine Bildung geht folgendermassen vor sich:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + 2KSCN = C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - SCN\\ CH_2 - SCN\end{matrix} + 2KBr.$$

Folgende Analysen bestätigten seine Zusammensetzung:

I. 0,2208 g. Substanz gaben
0,4418 g. CO_2
0,0771 g. H_2O

II. 0,2411 g. Substanz gaben bei 15° und 749 mm. Barometerstand 26,8 ccm. N

III. 0,2139 g. Substanz gaben bei einer Bestimmung nach Carius 0,4514 g. $BaSO_4$ (= 0,0619 g. S)

	Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H8N_2S_2$		I	II	III
% C	54,47	54,56		
% H	3,66	3,87		
% N	12,74		12,83	
% S	29,10			28,93.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung geschah durch Erhitzen mit geschmolzenem Bleichromat.

Buff[1]) hatte aus dem, dem m-Xylylen-di-sulfocyanür analog zusammengesetzten Schwefelcyanaethylen:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup SCN\\ \diagdown SCN\end{matrix}$$

durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure eine äthylenschweflige Säure erhalten, die folgende Zusammensetzung hatte:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup O-SO-OH\\ \diagdown O-SO-OH\end{matrix}$$

In der Absicht, zu einer m-xylylenschwefligen Säure zu gelangen, oxydierte ich das m-Xylylen-di-sulfocyanür ebenfalls mit konzentrierter Salpetersäure. Es war in derselben unter allmähliger Selbsterwärmung und Entweichen von Stickoxyddämpfen löslich, während die klare Lösung erst gelb, dann grün und schliesslich blau wurde und sich nach Beendigung der Hauptreaktion trübte. Als jedoch der nach dem Verjagen der mehrmals mit Wasser verdünnten Säure bleibende krystallinische Rückstand, der aus sehr verdünnter Salpetersäure in kleinen weissen Nadeln erhalten wurde, einer Analyse unterworfen wurde, erwies er sich als:

Isophtalsäure,

denn ich erhielt folgende Zahlen:

---

[1]) A. 100, 232.

0,1338 g. Substanz gaben:
0,2836 g. CO_2
0,0458 g. H_2O

Berechnet für: $C_8H_6O_4$	Gefunden:
% C 57,81	57,80
% H 3,64	3,83.

Auch waren weder Schwefel noch Stickstoff qualitativ nachweisbar, und der Schmelzpunkt lag über 300°.

Versuch zur Darstellung eines m-Xylylen-di-isocyansäureesters.

Da die Einwirkung von m-Xylylenbromid auf Rhodankalium so glatt verlaufen war, versuchte ich auch seine Einwirkung auf cyansaures Kalium, um zu einem Cyansäure- resp. Isocyansäureester des m-Xylylenalkohols zu gelangen. Jedoch bildete sich hierbei das m-Xylylen-di-urethan, indem der Alkohol, der als Lösungsmittel diente, von dem entstehenden Isocyansäureester addiert wurde. Dieser Vorgang ist analog dem bei der Bildung des Urethans aus Cyansäure und Alkohol nach Liebig und Wöhler[1]), sowie der von Wurtz[2]) zur Darstellung des Aethylurethans angegebenen Methode. Diese besteht darin, dass Aethylisocyanid mit absolutem Alkohol auf 100° erwärmt wird, was durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$C_2H_5 - N = CO + C_2H_5OH = CO\begin{matrix}NH(C_2H_5)\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Die Reaktion bei der Einwirkung von m-Xylylenbromid auf cyansaures Kalium bei Gegenwart von Alkohol geht in zwei Phasen vor sich; zuerst bildet sich der Isocyansäureester:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2KOCN = C_6H_4\begin{matrix}CH_2-N=CO\\CH_2-N=CO\end{matrix} + 2KBr,$$

---

[1]) A. 54, 370. 58, 260.
[2]) J. 1854, 565.

der dann unter Alkoholaddition in das m-Xylylen-di-urethan übergeht:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 - N{=}CO \\ CH_2 - N{=}CO \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH =$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 - NH - COOC_2H_5 \\ CH_2 - NH - COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Die Darstellung geschah auf folgende Weise:

8 g. m-Xylylenbromid und 5 g. cyansaures Kalium wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht, wobei sich eine krystallinische Abscheidung von Bromkalium bildete. Die Lösung wurde durch Absaugen von den Krystallen getrennt, und der Alkohol verdunstet, wobei eine schmierige, noch Bromkalium enthaltende Masse zurückblieb. Sie wurde mit kaltem Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt; dabei ging der vermeintliche Ester in das Chloroform über Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mit gekörntem Chlorcalcium und dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe, zähe Masse zurück, die im Vakuumexsiccator allmählich erstarrte. Sie wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sie langsam als weisser, flockiger Niederschlag ausfiel, der in Alkohol, Chloroform und Aether löslich, in Wasser. dagegen unlöslich war. Leider war die Ausbeute nach nochmaligem Auflösen und Fällen so gering, dass nur eine Schmelzpunktbestimmung und eine Verbrennung vorgenommen werden konnten, andere Versuche dagegen unterbleiben mussten. Die Substanz schmilzt bei 160° und liefert folgendes Analysenergebnis:

0,1352 g. Substanz gaben
0,2945 g. CO_2
0,0824 g. H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_{20}N_2O_4$	Gefunden:
% C 59,94	59,40
% H 7,20	6,83.

Da Ephraim [1]) bei der Einwirkung von m-Xylylenbromid auf Natriumacetessigester einen m-Xylylen-di-acetessigester erhielt, der ein Oel darstellte, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte, so versuchte ich noch die Einwirkung von m-Xylylenbromid auf Natriumacetyl- und Natriumbenzoylaceton. Es resultierten hierbei ebenfalls dicke gelbe Oele, die bei der Destillation im luftverdünnten Raume eine weitgehende Zersetzung erfuhren.

[1]) B. 34, 2790.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Paul Halfpaap und seiner Frau Albertine geb. Rudolph, beide evangelischer Konfession, wurde ich am 5. September 1874 zu Breslau geboren. Ich besuchte daselbst das Realgymnasium am Zwinger, das ich Michaelis 1893 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um in Breslau die Pharmacie zu lernen. Weihnachten 1895 bestand ich das Gehilfenexamen und konditionierte darauf in Leipzig und Zürich. Michaelis 1898 kam ich zum Studium nach Breslau zurück, bestand Michaelis 1900 das pharmaceutische Staatsexamen und widmete mich nun dem Studium der Chemie. 1902 bestand ich das Verbandsexamen und am 4. Februar 1903 das Examen rigorosum. Seit dem 15. Januar 1903 bin ich an dem chemischen Untersuchungsamt der Stadt Breslau angestellt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Ladenburg, O. E. Meyer, Mez, Pax, Poleck, Scholtz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Isomerie- und Tautomerieerscheinungen treten nicht nur bei organischen, sondern auch bei anorganischen Verbindungen auf.
2. Die Arbeiten Gombergs über das Triphenylmethyl sind geeignet, unsere Ansichten über die Wertigkeit des Kohlenstoffs zu modifizieren.
3. Die Juncaceae gehören zu den Farinosae.